



Attorney Docket No. 019519-420

Patent

THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Atsuhiro OHKAWA et al.

Application No.: 10/801,662

Filing Date: March 17, 2004

Title: RETARDATION FILM AND COMPOUND

Group Art Unit: 2871

Examiner: Unassigned

Confirmation No.: 3309

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: JAPAN

Patent Application No(s): 2003-072033

Filed: March 17, 2003.

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration and/or the Application Data Sheet. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: June 22, 2004

By

Roger H. Lee

Registration No. 46,317

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年   3 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 0 7 2 0 3 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 3 - 0 7 2 0 3 3 ]

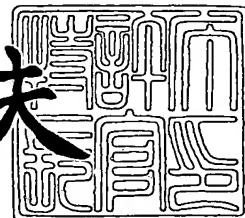
出      願      人                    富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年   4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 31-3112

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 19/00  
G02B 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 大川 敦裕

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 松海 法隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 西川 秀幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

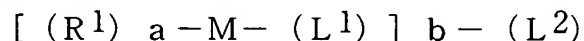
【書類名】 明細書

【発明の名称】 位相差板及び化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、下記一般式 (I) で表される化合物から形成される光学異方性層を有することを特徴とする位相差板。

一般式 (I)



上記一般式 (I) 中:

$R^1$ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。該アルキル基中の  $-CH_2-$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$  で置換されていても良いが、 $-O-$  と  $-O-$  とが直接結合することはない。

$R^2$ は、水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表す。

Mは、3 つ以上の芳香族環からなる基を表す。

$L^1$ は、単結合または炭素数 1 ~ 10 の二価のアルキレン基を表す。アルキレン基の中の  $-CH_2-$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$  で置換されていても良いが、 $-O-$  と  $-O-$  とが直接結合することはない。

$L^2$ は、環状、アルケンまたはアルキンの b 価の基を表す。

a は、M に置換している  $R^1$  の数を表す。b は、2 ないし 6 の整数を表す。

【請求項 2】 一般式 (I) で表される化合物において、複数個存在する M 同士が多重結合で共役していないことを特徴とする請求項 1 に記載の位相差板。

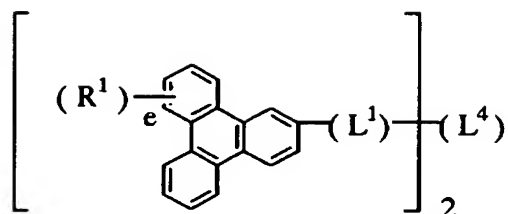
【請求項 3】 一般式 (I) の M がトリフェニレン環を有する基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の位相差板。

【請求項 4】 一般式 (I) で表される化合物が液晶性を示すことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の位相差板。

【請求項 5】 一般式 (I) で表される化合物が一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の位相差板。

一般式 (II)

## 【化1】



一般式 (II) 中:

$R^1$ は置換基を表す。 $L^1$ は一般式 (I) と同義である。

$L^4$ は、環状、アルケンまたはアルキンの2価の基を表す。

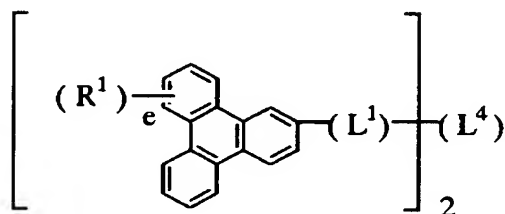
$e$ はトリフェニレン環に置換している数を表す。

なお、 $L^1$ 、 $L^4$ を介して結合する2つのトリフェニレン環は共役していない。

【請求項6】 下記一般式 (II) で表される化合物。

一般式 (II)

## 【化2】



一般式 (II) 中:

$R^1$ は置換基を表す。 $L^1$ は一般式 (I) と同義である。

$L^4$ は、環状、アルケンまたはアルキンの2価の基を表す。

$e$ はトリフェニレン環に置換している数を表す。

なお、 $L^1$ 、 $L^4$ を介して結合する2つのトリフェニレン環は共役していない。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な液晶を利用した位相差板に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

STN型液晶表示装置は、STN型液晶セル、二枚の偏光板およびSTN型液

晶セルと偏光板との間に設けられる一枚または二枚の光学補償シート（位相差板）からなる。

液晶セルは、棒状液晶性分子、それを封入するための二枚の基板および棒状液晶性分子に電圧を加えるための電極層からなる。STN型液晶セルでは、棒状液晶性分子を配向させるための配向膜が、二枚の基板に設けられる。さらに、カイラル剤を用いて、棒状液晶性分子を180乃至360度にねじれ配向させる。STN型液晶表示装置には、能動素子（薄膜トランジスターやダイオード）がない単純マトリックス電極構造でも、時分割駆動によって大容量の鮮明な表示が可能であるとの特徴がある。

#### 【0003】

位相差板がないSTN型液晶表示装置では、棒状液晶分子の複屈折性のため、表示画像がブルーまたはイエローに着色する。表示画像の着色は、モノクロ表示でもカラー表示でも不都合である。位相差板は、このような着色を解消して、明るい鮮明な画像を得るために用いられる。位相差板にはまた、液晶セルの視野角を拡大する機能を付与する場合もある。位相差板としては、延伸複屈折フィルムが従来から使用されている。延伸複屈折フィルムを用いたSTN型液晶表示装置用の位相差板については、特許文献1及び特許文献2に記載がある。

#### 【0004】

特許文献3には大きな屈折率異方性を有するディスコティック液晶が開示されているが、波長分散特性が悪化しており、性能改良は不十分であった。一般に波長分散特性と屈折率異方性はトレードオフの関係に有り、屈折率異方性を大きくすると波長分散特性は悪化する。このトレードオフから脱却する技術の開発が望まれていた。

また、非特許文献1、非特許文献2及び非特許文献3には、ビス型化したディスコティック液晶が開示されているが、光学性能に関しては全く開示されていなかった。また、これら液晶は共役系が長いために黄色く着色をしていたり、水銀を含んでいるなど、光学部材用途として実用に適さないものであった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開平 7-104284 号公報

【特許文献 2】

特開平 7-13021 号公報

【特許文献 3】

特開 2001-166147 号公報

【非特許文献 1】

Molecular Crystals and Liquid Crystals、357 巻、55 頁（2001 年）

【非特許文献 2】

Organic Letters、4 巻、157 頁（2002 年）

【非特許文献 3】

Liquid Crystals、29 巻、899 頁（2002 年）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、波長分散特性と屈折率異方性の双方に優れた液晶材料並びに該化合物を用いた位相差板（光学補償シート）を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記構成の位相差板及び液晶化合物によって達成される。

1. 支持体上に、下記一般式（I）で表される化合物から形成される光学異方性層を有することを特徴とする位相差板。

一般式（I）



上記一般式（I）中：

$R^1$ は、炭素数 1～20 のアルキル基を表す。該アルキル基中の  $-CH_2-$  基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$  で置換されていても良いが、 $-O-$  と  $-O-$  とが直接結合することはない。

$R^2$ は、水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表す。

Mは、3 つ以上の芳香族環からなる基を表す。



$L^1$ は、単結合または炭素数1～10の二価のアルキレン基を表す。アルキレン基の中の $-CH_2-$ 基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$ で置換されていても良いが、 $-O-$ と $-O-$ とが直接結合することはない。

$L^2$ は、環状、アルケンまたはアルキンのb価の基を表す。

aは、Mに置換している $R^1$ の数を表す。bは、2ないし6の整数を表す。

2. 一般式(I)で表される化合物において、複数個存在するM同士が多重結合で共役していないことを特徴とする上記1に記載の位相差板。

3. 一般式(I)のMがトリフェニレン環を有する基であることを特徴とする上記1または2に記載の位相差板。

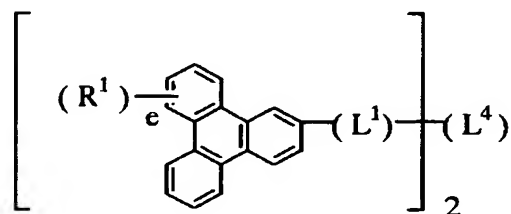
4. 一般式(I)で表される化合物が液晶性を示すことを特徴とする上記1乃至3のいずれかに記載の位相差板。

5. 一般式(I)で表される化合物が一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする上記1に記載の位相差板。

一般式(II)

【0008】

【化3】



【0009】

一般式(II)中:

$R^1$ は、置換基を表す。 $L^1$ は、一般式(I)と同義である。

$L^4$ は、環状、アルケンまたはアルキンの2価の基を表す。

eはトリフェニレン環に置換している数を表す。

なお、 $L^1$ 、 $L^4$ を介して結合する2つのトリフェニレン環は共役していない。

6. 下記一般式(II)で表される化合物。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の位相差板は、支持体上に、一般式 (I) で表される化合物から形成される光学異方性層を有する。

#### 【0011】

本発明において前記「から形成される」とは、光学異方性層が一般式 (I) で表される化合物を含有する場合、及び一般式 (I) で表される化合物の重合物を含有する場合の少なくとも一つを意味する。例えば、本発明の化合物が重合性を有する場合（好ましくは本発明の化合物が末端に重合性を有する場合）、光学異方性層は一般式 (I) で表される化合物の重合物を含有することになるが、このような態様も本発明に含まれる。

#### 【0012】

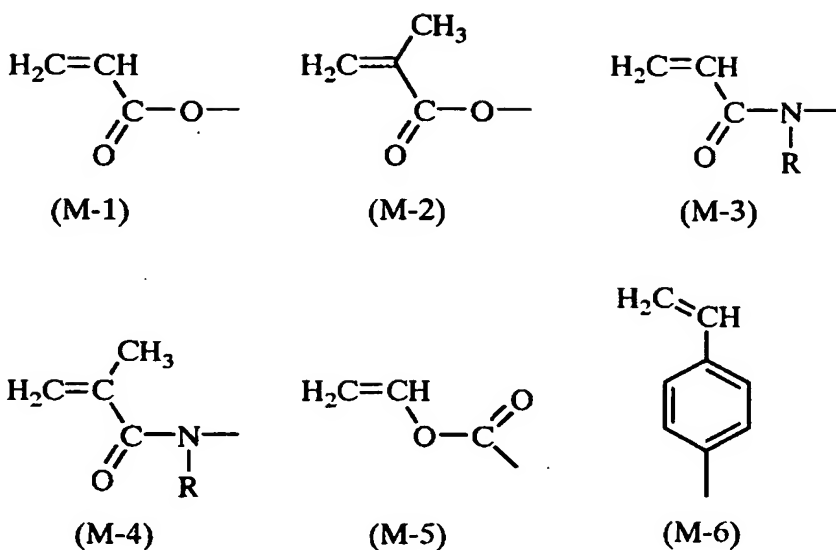
まず、本発明の一般式 (I) で表される液晶化合物について説明する。

$R^1$ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、その中の  $-CH_2-$  基は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$  で置換されていても良い。ただし、 $-O-$  と  $-O-$  とが直接結合することはない。 $R^2$  は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基（好ましくはメチル基）を表す。

$R^1$ は、置換基を有していても良く、置換基としては重合性基が好ましい。重合性基としては重合性エチレン性不飽和基または開環重合性基が好ましい。重合性エチレン性不飽和基の例としては下記の (M-1) ~ (M-6) が挙げられる。

#### 【0013】

## 【化 4】



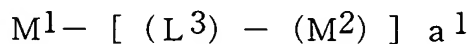
## 【0014】

式中、Rは水素原子もしくは置換基を表し、水素原子もしくはアルキル基が好ましく、特に好ましくは水素原子もしくはメチル基である。

(M-1) ~ (M-6) のうちで好ましくは (M-1) と (M-2) であり、特に好ましくは (M-1) である。

開環性重合性基として好ましくは環状エーテル基であり、中でも好ましくはエポキシ基もしくはオキセタン基であり、特に好ましくはエポキシ基である。

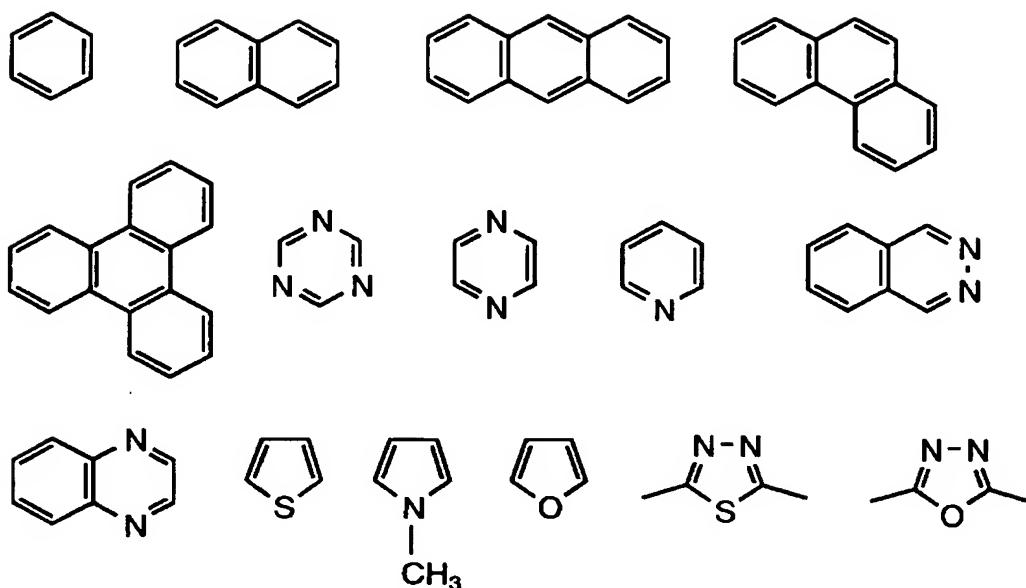
Mは芳香環3つ以上からなる基を表し、より具体的には以下に表される基である。



ここで、 $M^1$ と $M^2$ は、それぞれ独立に、芳香環を有する基を表し、具体例としては以下の基が挙げられる。

## 【0015】

## 【化5】



## 【0016】

L<sup>3</sup>は、単結合もしくは炭素数1～10の二価のアルキレン基を表し、アルキレン基の中の—CH<sub>2</sub>—基は、—O—、—S—、—C(=O)—、—NH—で置換されていても良いが、—O—と—O—とが直接結合することはない。

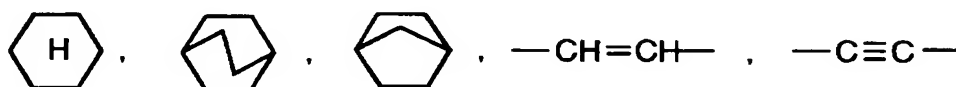
a<sup>1</sup>は、0ないし3の整数を表し、好ましくは0、1、2であり、特に好ましくは0もしくは1である。

一般式(I)のL<sup>1</sup>は、L<sup>3</sup>と同義である。

一般式(I)のL<sup>2</sup>は、環状もしくはアルケン、アルキンの多価基を表す。具体例としてはM<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>の具体例として挙げたもののほかに以下のものが挙げられ、任意の場所で結合して2～6価の基として機能する。

## 【0017】

## 【化6】



## 【0018】

また、—(L<sup>1</sup>)<sub>b</sub>—(L<sup>2</sup>)—(L<sup>1</sup>)<sub>b</sub>—基を介して結合する複数のM同士はお互いに共役しない。

## 【0019】

本発明の一般式 (I) で表される化合物は置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基)、アルケニル基 (例えば、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる)、アルキニル基 (例えば、プロパルギル基、3-ペンチニル基などが挙げられる)、アリール基 (例えば、フェニル基、p-メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられる)、置換もしくは無置換のアミノ基 (例えば、無置換アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基などが挙げられる)、アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが挙げられる)、アリールオキシ基 (例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる)、アシル基 (例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる)、アルコキシカルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニル基 (例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる)、アシルオキシ基 (例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる)、アルコキシカルボニルアミノ基 (例えば、メトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、アリールオキシカルボニルアミノ基 (例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる)、スルホニルアミノ基 (例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる)、スルファモイル基 (例えば、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる)、カルバモイル基 (例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる)、アリールチオ基 (例えば、フェニルチオ基などが挙げられる)、スルホニル基 (例えば、メシル基、トシル基などが挙げられる)、スルフィニル基 (例えば、メタンスルフィニル基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる)、ウレイド基 (例えば、無置換のウレイド基、メチルウレイド基、フェニ

ルウレイド基などが挙げられる)、リン酸アミド基(例えば、ジエチルリン酸アミド基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、イミノ基、ヘテロ環基(例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有するヘテロ環基であり、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基などが挙げられる)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる)が含まれる。これらの置換基はさらにこれらの置換基によって置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上有する場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに結合して環を形成していてもよい。

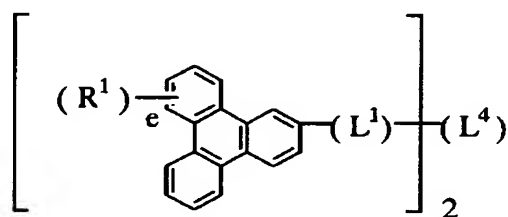
## 【0020】

本発明の一般式(I)で表される化合物の中で好ましくは、下記一般式(II)で表される化合物である。

一般式(II)

## 【0021】

【化7】



## 【0022】

一般式(II)中:

R<sup>1</sup>は置換基を表し、好ましくは一般式(I)のR<sup>1</sup>と同義である。L<sup>1</sup>は、一般式(I)と同義である。

L<sup>4</sup>は、環状、アルケン、またはアルキンの2価の基を表す。

eは、トリフェニレン環に置換している数を表す。

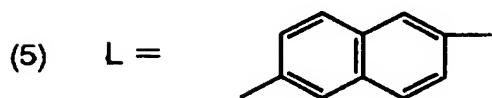
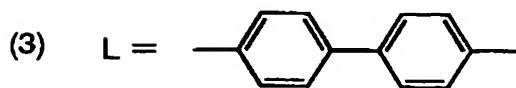
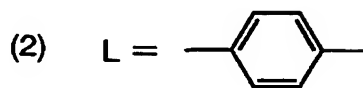
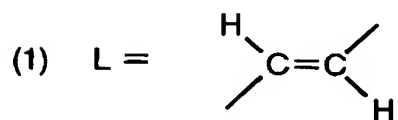
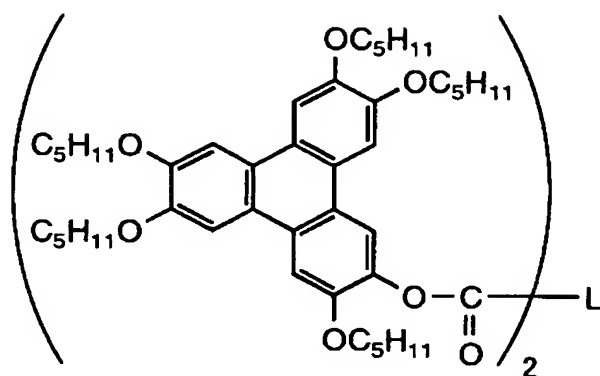
ここで、L<sup>1</sup>、L<sup>4</sup>を介して結合する2つのトリフェニレン環は共役していない。

【0023】

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

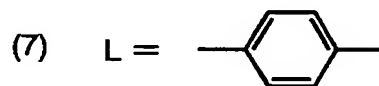
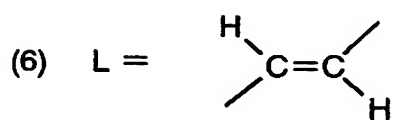
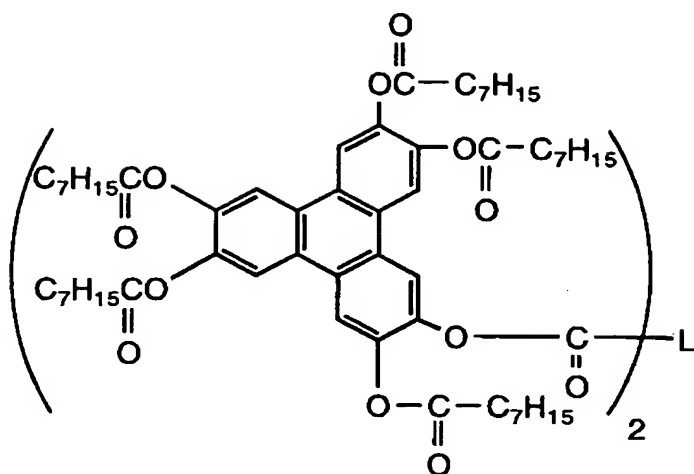
【0024】

【化8】



【0025】

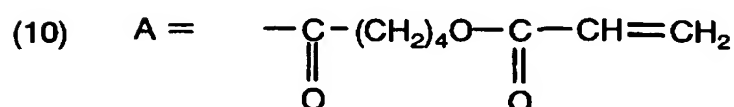
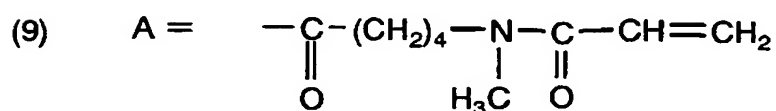
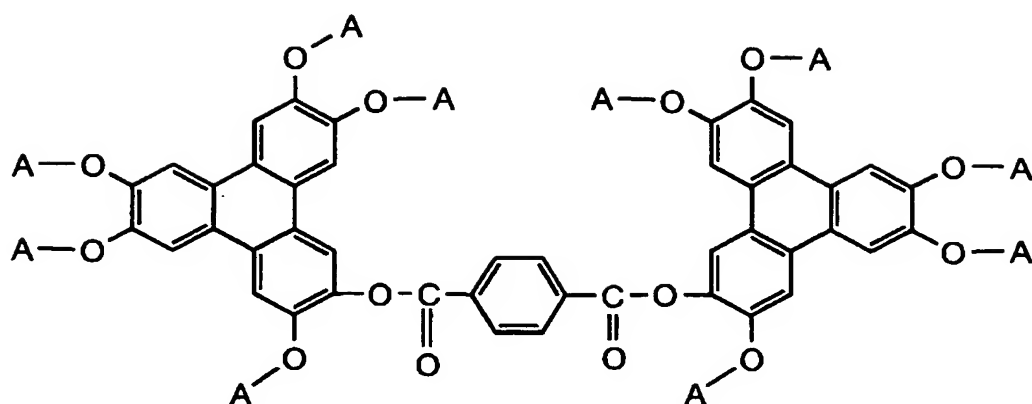
【化9】



【0026】



## 【化10】



## 【0027】

これら一般式 (I) で表される液晶化合物は円盤状の分子構造を有し、ディスコティック液晶化合物である。特開平11-92420号公報等に記載されているように、なかでも、配向したときに、Nd相（ディスコティックネマティック相）を発現する化合物が光学素子として利用する上で好ましい。

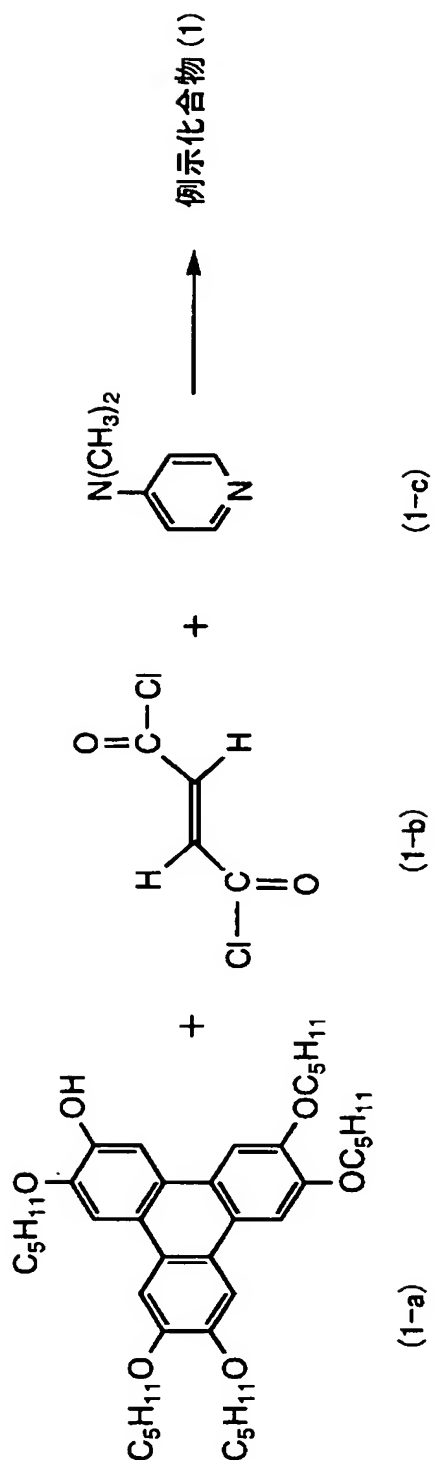
## 【0028】

本発明の化合物は、例えば、Liquid Crystals、29巻、899頁（2002年）、Organic Letters、4巻、157頁（2002年）、Molecular Crystals and Liquid Crystals、357巻、55頁（2001年）、等に記載の方法を参考にして合成することができる。以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

（合成例1）例示化合物（1）の合成

## 【0029】

## 【化 11】



## 【0030】

(1-a) (7.41 mmol) と (1-b) (3.37 mmol) を塩化メチレン (100 ml) 中で混合し、反応液を 10℃以下に冷却した。そこにトリ

エチルアミン (11.3 mmol) を滴下した。さらに (1-c) を 50 mg 加えた後、室温で 12 時間反応させた。1 M 塩酸で反応を止め、反応液を 1 M 塩酸で 2 回洗浄し、有機層を濃縮した。得られた残渣を酢酸エチルから再結晶することにより例示化合物 (1) を 59% の収率で得た。相転移温度は次の通りであった。

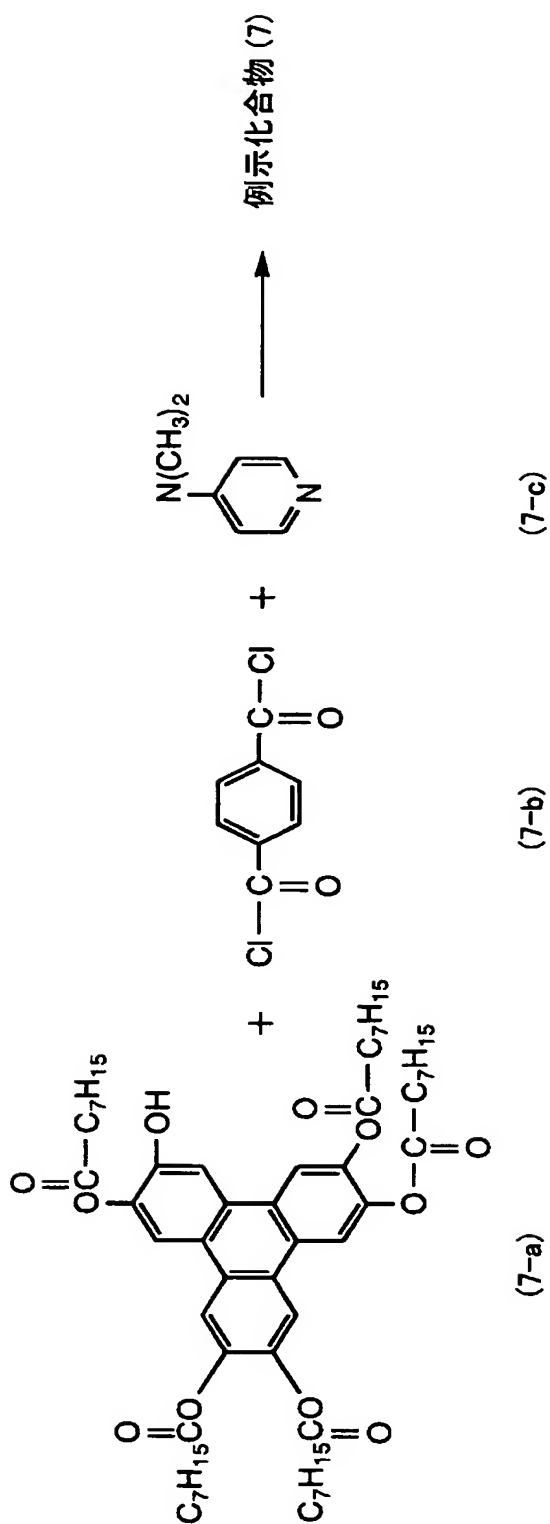
C r y      186 °C      N d    230 °C      I s o

【0031】

(合成例 2) 例示化合物 (7) の合成

【0032】

【化 1 2】



【0033】

(7-a) (1.05 mmol)、(7-b) (0.477 mmol) を塩化メ

チレン (20 ml) 中で混合し、10℃以下に冷却した。そこに (7-c) (10 mg) とトリエチルアミン (1.6 mmol) を加えた。その後、反応液を室温にし、10時間反応させた。1M塩酸で反応を止め、反応液を1M塩酸で洗浄した。有機層を濃縮後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液: 塩化メチレン/ヘキサン=1/1) にて精製し、例示化合物 (7) を74%の収率で得た。相転移温度は次の通りであった。

Cry      230℃      Nd      250℃      Iso

#### 【0034】

##### [光学異方性層の製造方法]

本発明の液晶化合物は一度液晶相形成温度まで加熱し、次にその配向状態を維持したまま冷却することによりその液晶状態における配向状態を損なうことなく固定化する (「固定する」と同意) ことができる。また、本発明の液晶化合物は、重合開始剤を添加した組成物を液晶相形成温度まで加熱した後、重合させ冷却することによっても固定化することができる。

なお、配向状態が最終的に固定化された際に、本発明の液晶化合物はもはや液晶性を示す必要はない。例えば、液晶化合物として重合性化合物を用いた場合、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋反応が進行し、高分子量化して、液晶性を失ってもよい。

#### 【0035】

##### [位相差板]

本発明の位相差板は、透明支持体の上に設けた配向膜上に、一般式 (I) で表される液晶化合物をその配向状態を固定して含む光学異方性層を形成することにより作製することができる。

ここで、光学異方性層は、本発明の液晶化合物に必要な応じて他の添加剤を加えて液晶組成物を塗布液として調製し、該組成物を配向膜上に塗布した後、上記のように液晶状態の配向状態で固定化することで得ることができる。

液晶化合物から形成される光学異方性層の厚さは、0.1~20 μmであることが好ましく、0.2~15 μmであることがさらに好ましく、0.5~10 μmであることが最も好ましい。

## 【0036】

## [光学異方性層の添加剤]

光学異方性層の形成にあたり液晶化合物に加えることのできる添加剤の例としては、空気界面配向制御剤、ハジキ防止剤、重合開始剤、重合性モノマー等が挙げられる。

## 【0037】

## (空気界面配向制御剤)

液晶化合物は、空気界面においては空気界面のプレチルト角で配向する。このプレチルト角は、 $n_x$  屈折率方向と空気界面がなすプレチルト角と  $n_y$  屈折率方向と空気界面がなすプレチルト角と  $n_z$  屈折率方向と空気界面がなすプレチルト角の 3 種類がある。このプレチルト角は、化合物の種類によりその程度が異なるために、目的に応じて、空気界面のプレチルト角を任意に制御する必要がある。

このプレチルト角の制御には、例えば、電場や磁場のような外場を用いることや添加剤を用いることができるが、添加剤を用いることが好ましい。

このような添加剤としては、炭素原子数が 6～40 の置換もしくは無置換脂肪族基または炭素原子数が 6～40 の置換もしくは無置換脂肪族置換オリゴシロキサノキシ基を、分子内に 1 個以上有する化合物が好ましく、分子内に 2 個以上有する化合物が更に好ましい。例えば、空気界面配向制御剤としては、特開 2002-20363 号公報に記載の疎水性排除体積効果化合物を用いることができる。

## 【0038】

空気界面側の配向制御用添加剤の添加量としては、液晶化合物に対して、0.001 質量%乃至 20 質量%が好ましく、0.01 質量%乃至 10 質量%が更に好ましく、0.1 質量%乃至 5 質量%が最も好ましい。

## 【0039】

## (ハジキ防止剤)

液晶化合物に添加し、液晶組成物の塗布時のハジキを防止するための材料としては、一般に高分子化合物を好適に用いることができる。

使用するポリマーとしては、液晶化合物の傾斜角変化や配向を著しく阻害しな

い限り、特に制限はない。

ポリマーの例としては、特開平 8-95030 号公報に記載があり、特に好ましい具体的ポリマー例としてはセルロースエステル類を挙げることができる。セルロースエステルの例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロースおよびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。液晶化合物の配向を阻害しないように、ハジキ防止目的で使用されるポリマーの添加量は、液晶化合物に対して一般に 0.1～10 質量%の範囲にあり、0.1～8 質量%の範囲にあることがより好ましく、0.1～5 質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

#### 【0040】

(重合開始剤)

本発明では、液晶性化合物はモノドメイン配向、つまり実質的に均一に配向している状態で固定されていることが好ましく、そのため重合性の液晶化合物を用いている場合には重合反応により液晶化合物を固定することが好ましい。

重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応と電子線照射による重合反応が含まれるが、熱により支持体等が変形、変質するのを防ぐためにも、光重合反応と電子線照射による重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物（米国特許 2367661 号、同 2367670 号の各明細書記載）、アシロインエーテル（米国特許 2448828 号明細書記載）、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物（米国特許 2722512 号明細書記載）、多核キノン化合物（米国特許 3046127 号、同 2951758 号の各明細書記載）、トリアリールイミダゾールダイマーと p-アミノフェニルケトンとの組み合わせ（米国特許 3549367 号明細書記載）、アクリジンおよびフェナジン化合物（特開昭 60-105667 号公報、米国特許 4239850 号明細書記載）およびオキサジアゾール化合物（米国特許 4212970 号明細書記載）等が挙げられる。光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の 0.01～20 質量%であることが好ましく、0.5～5 質量%であることがさらに好ましい。液晶化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、10 mJ～50 J/cm<sup>2</sup>であることが

好ましく、 $50\text{ mJ} \sim 800\text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。また、雰囲気酸素濃度は重合度に関与するため、空気中で所望の重合度に達しない場合には、窒素置換等の方法により酸素濃度を低下させることが好ましい。好ましい酸素濃度としては、10%以下が好ましく、7%以下がさらに好ましく、3%以下が最も好ましい。

#### 【0041】

(重合性モノマー)

液晶組成物には、重合性のモノマーを添加してもよい。

液晶性化合物とともに使用する重合性モノマーとしては、液晶性化合物と相溶性を有し、液晶性化合物の傾斜角変化や配向阻害を著しく引き起こさない限り、特に限定はない。これらの中では重合活性なエチレン性不飽和基、例えばビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基およびメタクリロイル基などを有する化合物が好ましく用いられる。上記重合性モノマーの添加量は、液晶性化合物に対して一般に0.5～50質量%の範囲にあり、1～30質量%の範囲にあることが好ましい。また反応性官能基数が2以上のモノマーを用いると、配向膜と光学異方性層間の密着性を高める効果が期待できるため、特に好ましい。

#### 【0042】

(塗布溶剤)

液晶組成物の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド（例、N，N-ジメチルホルムアミド）、スルホキシド（例、ジメチルスルホキシド）、ヘテロ環化合物（例、ピリジン）、炭化水素（例、トルエン、ヘキサン）、アルキルハライド（例、クロロホルム、ジクロロメタン）、エステル（例、酢酸メチル、酢酸ブチル）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エーテル（例、テトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン）が含まれる。アルキルハライド、エステルおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

#### 【0043】



### [塗布方式]

光学異方性層は、上記溶媒を用いて液晶組成物の塗布液を調製し配向膜上に塗布し、液晶化合物を配向処理することで形成する。塗布液の塗布は、公知の方法（例えば、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施できる。

### 【0044】

#### [配向膜]

配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・ブロッジエット法（LB膜）による有機化合物（例、 $\omega$ -トリコサン酸、ステアシル酸メチル）の累積のような手段で、設けることができる。さらに、電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により、配向機能が生じる配向膜も知られている。

配向膜上に設けられる光学異方性層の液晶化合物に所望の配向を付与できるのであれば、配向膜としてはどのような層でもよいが、本発明においては、ラビング処理もしくは、光照射により形成される配向膜が好ましい。特にポリマーのラビング処理により形成する配向膜が特に好ましい。ラビング処理は、一般にはポリマー層の表面を、紙や布で一定方向に数回擦ることにより実施することができるが、特に本発明では液晶便覧(丸善(株))に記載されている方法により行うことが好ましい。配向膜の厚さは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

### 【0045】

#### [配向膜のラビング密度]

配向膜のラビング密度と配向膜界面での液晶化合物のプレチルト角との間には、ラビング密度を高くするとプレチルト角は小さくなり、ラビング密度を低くするとプレチルト角は大きくなる関係があるので、配向膜のラビング密度を変えることで、プレチルト角の調整をすることができる。

配向膜のラビング密度を変える方法としては、「液晶便覧」液晶便覧編集委員会編（丸善（株）、2000年）に記載されている方法を用いることができる。

ラビング密度 (L) は式 (A) で定量化されている。

$$\text{式 (A)} : L = N l (1 + 2 \pi r n / 60 v)$$

上記式 (A) 中、N はラビング回数、l はラビングローラーの接触長、r はローラーの半径、n はローラーの回転数 (rpm)、v はステージ移動速度 (秒速) である。

ラビング密度を高くするためには、ラビング回数を増やす、ラビングローラーの接触長を長く、ローラーの半径を大きく、ローラーの回転数を大きく、ステージ移動速度を遅くすればよく、一方、ラビング密度を低くするためには、この逆にすればよい。

#### 【0046】

##### [透明支持体]

本発明の位相差板の透明支持体としては、主に光学的等方性で、光透過率が 80 % 以上であれば、特に材料の制限はないが、ポリマーフィルムが好ましい。

ポリマーの具体例として、セルロースエステル類 (例、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート)、ノルボルネン系ポリマー、ポリ (メタ) アクリレートエステル類のフィルムなどを挙げることができ、多くの市販のポリマーを好適に用いることが可能である。このうち、光学性能の観点からセルロースエステル類が好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルがさらに好ましい。ここで、低級脂肪酸とは、炭素原子数が 6 以下の脂肪酸を指す。炭素原子数が 2 (セルロースアセテート)、3 (セルロースプロピオネート) 又は 4 (セルロースブチレート) であることが好ましい。セルロースの低級脂肪酸エステルとしては、セルローストリアセテートが特に好ましい。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いてもよい。また、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような複屈折の発現しやすいポリマーであっても WO00/26705 号明細書に記載の分子を修飾することで複屈折の発現性を低下させたものを用いることもできる。

#### 【0047】

##### (セルロースエステル)

以下、透明支持体として好ましく使用されるセルロースエステル (特に、セル

ロースセテート) について詳述する。

セルロースエステルとしては、酢化度が 55.0～62.5% であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。特に酢化度が 57.0～62.0% であることが好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースエステルの粘度平均重合度 (DP) は、250 以上であることが好ましく、290 以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる  $M_w/M_n$  ( $M_w$  は質量平均分子量、 $M_n$  は数平均分子量) の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な  $M_w/M_n$  の値としては、1.0～1.7 であることが好ましく、1.3～1.65 であることがさらに好ましく、1.4～1.6 であることが最も好ましい。

一般的な方法で得られるセルロースエステルでは、セルロースの 2 位、3 位、6 位の水酸基が全体の置換度の 1/3 ずつに均等に分配されるわけではなく、6 位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明では、セルロースの 6 位水酸基の置換度が、2 位、3 位に比べて多いほうが好ましい。全体の置換度に対して 6 位の水酸基が 30% 以上 40% 以下でアシル基で置換されていることが好ましく、さらには 31% 以上、特に 32% 以上であることが好ましい。6 位の置換度は、0.88 以上であることが好ましい。6 位水酸基は、アセチル基以外に炭素数 3 以上のアシル基 (例、プロピオニル、ブチリル、バレロイル、ベンゾイル、アクリロイル) で置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMR によって求めることができる。6 位水酸基の置換度が高いセルロースエステルは、特開平 11-5851 号公報の段落番号 0043～0044 に記載の合成例 1、段落番号 0048～0049 に記載の合成例 2、段落番号 0051～0052 に記載の合成例 3 の方法を参照して合成することができる。

#### 【0048】

(レターデーション上昇剤)

透明支持体として用いるポリマーフィルム、特にセルロースアセテートフィルムは、レターデーションを調整するために、少なくとも二つの芳香族環を有する

芳香族化合物をレタデーション上昇剤として使用することも可能である。このようなレタデーション上昇剤を使用する場合、レタデーション上昇剤は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.01～20 質量部の範囲で使用する。レタデーション上昇剤は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.05～15 質量部の範囲で使用するものが好ましく、0.1～10 質量部の範囲で使用するものがさらに好ましい。2 種類以上の芳香族化合物を併用してもよい。

芳香族化合物の芳香族環には、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。

#### 【0049】

芳香族炭化水素環は、6 員環（すなわち、ベンゼン環）であることが特に好ましい。

芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5 員環、6 員環または 7 員環であることが好ましく、5 員環または 6 員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。

芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環および 1, 3, 5-トリアジン環が好ましく、ベンゼン環および 1, 3, 5-トリアジン環がさらに好ましい。芳香族化合物は、少なくとも一つの 1, 3, 5-トリアジン環を有することが特に好ましい。

#### 【0050】

芳香族化合物が有する芳香族環の数は、2～20 であることが好ましく、2～12 であることがより好ましく、2～8 であることがさらに好ましく、2～6 で

あることが最も好ましい。

二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および (c) 連結基を介して結合する場合に分類できる (芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a) ~ (c) のいずれでもよい。このようなレターデーション上昇剤については WO 01/88574 A 1、WO 00/2619 A 1、特開 2000-111914 号公報、同 2000-275434 号公報、特願 2002-70009 号明細書等に記載されている。

### 【0051】

(セルロースアセテートフィルムの成膜)

セルロースアセテートフィルムは、調製されたセルロースアセテート溶液 (ドープ) から、ソルベントキャスト法によりを製造することが好ましい。ドープには、前記のレターデーション上昇剤を添加してもよい。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が 18 ~ 35 % となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許 2336310 号、同 2367603 号、同 2492078 号、同 2492977 号、同 2492978 号、同 2607704 号、同 2739069 号、同 2739070 号、英国特許 640731 号、同 736892 号の各明細書、特公昭 45-4554 号、同 49-5614 号、特開昭 60-176834 号、同 60-203430 号、同 62-115035 号の各公報に記載がある。

ドープは、表面温度が 10℃ 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから 2 秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに 100 から 160℃ まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平 5-17844 号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要

である。

#### 【0052】

調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）を用いて、ドープを2層以上流延することによりフィルム化することもできる。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。

複数のセルロースアセテート溶液を流延する場合、支持体の進行方向に間隔をおいて設けた複数の流延口からセルロースアセテートを含む溶液をそれぞれ流延させて、それらを積層させながらフィルムを作製してもよい。例えば、特開昭61-158414号、特開平1-122419号、および特開平11-198285号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアセテート溶液を流延することによりフィルム化してもよい。例えば、特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、および特開平6-134933号の各公報に記載の方法を用いることができる。また、特開昭56-162617号公報に記載の、高粘度セルロースアセテート溶液の流れを低粘度のセルロースアセテート溶液で包み込み、高粘度および低粘度のセルロースアセテート溶液を同時に押出すセルロースアセテートフィルムの流延方法を用いてもよい。

#### 【0053】

セルロースアセテートフィルムは、さらに延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、0～100%の範囲にあることが好ましい。本発明のセルロースアセテートフィルムを延伸する場合には、テンター延伸が好ましく使用され、遅相軸を高精度に制御するために、左右のテンタークリップ速度、離脱タイミング等の差をできる限り小さくすることが好ましい。

#### 【0054】

（添加剤）

セルロースエステルフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速

度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート (TPP) およびトリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジ-2-エチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1~25質量%であることが好ましく、1~20質量%であることがさらに好ましく、3~15質量%であることが最も好ましい。

#### 【0055】

セルロースエステルフィルムには、劣化防止剤 (例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) や紫外線防止剤を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液 (ドープ) の0.01~1質量%であることが好ましく、0.01~0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト (滲み出し) が認められる場合がある。

特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を挙げることができる。紫外線防止剤については、特開平7-11056号公報に記載がある。

**【0056】**

(表面処理、その他物性)

セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号公報に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。

フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度を $T_g$ （ガラス転移温度）以下、具体的には $150^{\circ}\text{C}$ 以下とすることが好ましい。

**【0057】**

セルロースアセテートフィルムの表面処理は、配向膜などとの接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。

以下、アルカリ鹼化処理を例に、具体的に説明する。

アルカリ鹼化処理は、フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。

アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。水酸化イオンの規定濃度は、 $0.1 \sim 3.0 \text{ N}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.5 \sim 2.0 \text{ N}$ の範囲にあることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましく、 $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

**【0058】**

また、セルロースアセテートフィルムの表面エネルギーは $55 \text{ mN/m}$ 以上であることが好ましく、 $60 \sim 75 \text{ mN/m}$ の範囲にあることがさらに好ましい。

表面エネルギーは、前述した光学異方性層の表面エネルギーの算出方法と同様な方法により求めることができる。

**【0059】**

セルロースアセテートフィルムの厚さは、通常 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $30 \sim 180 \mu\text{m}$ の範囲がより好まし



く、30～110  $\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。

#### 【0060】

##### [位相差板の用途]

本発明の位相差板は、偏光膜と組み合わせて楕円偏光板の用途に供することができる。さらに、透過型、反射型、及び半透過型液晶表示装置に、偏光膜と組み合わせて適用することにより、視野角の拡大に寄与する。

以下に、本発明の位相差板を利用した楕円偏光板および液晶表示装置について説明する。

#### 【0061】

##### (楕円偏光板)

本発明の位相差板と偏光膜を積層することによって楕円偏光板を作製することができる。本発明の位相差板を利用することにより、液晶表示装置の視野角を拡大しうる楕円偏光板を提供することができる。

前記偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエーテル系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。

#### 【0062】

偏光膜は位相差板の光学異方性層側に積層する。偏光膜の位相差板を積層した側と反対側の面に透明保護膜を形成することが好ましい。透明保護膜は、光透過率が80%以上であるのが好ましい。透明保護膜としては、一般にセルロースエステルフィルム、好ましくはトリアセチルセルロースフィルムが用いられる。セルロースエステルフィルムは、ソルベントキャスト法により形成することが好ましい。透明保護膜の厚さは、20～500  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、50～200  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

#### 【0063】

##### (液晶表示装置)

本発明の位相差板の利用により、視野角が拡大された液晶表示装置を提供することができる。TNモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）は、特開平

6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、ドイツ特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。また、IPSモードまたはFLCモードの液晶セル用位相差板は、特開平10-54982号公報に記載がある。さらに、OCBモードまたはHANモードの液晶セル用位相差板は、米国特許5805253号明細書および国際公開WO96/37804号公報に記載がある。さらにまた、STNモードの液晶セル用位相差板は、特開平9-26572号公報に記載がある。そして、VAモードの液晶セル用位相差板は、特許番号第2866372号公報に記載がある。

#### 【0064】

前記記載の公報を参考にして各種のモードの液晶セル用位相差板（光学補償シート）を作製することができる。本発明の位相差板は、TN（Twisted Nematic）、IPS（In-Plane Switching）、FLC（Ferroelectric Liquid Crystal）、OCB（Optically Compensatory Bend）、STN（Super Twisted Nematic）、VA（Vertically Aligned）およびHAN（Hybrid Aligned Nematic）モードのような様々な表示モードの液晶表示装置に用いることができる。

液晶表示装置は、液晶セル、偏光素子及び位相差板（光学補償シート）からなる。偏光素子は、一般に偏光膜と保護膜からなる。偏光膜と保護膜については、上記楕円偏光で説明したものをを用いることができる。

#### 【0065】

##### 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作などは本発明の技術思想から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

#### 【0066】

実施例1〔高 $\Delta n$ （高屈折率異方性）タイプの位相差板の作製〕

（配向膜の作製）

ガラス基板上に配向膜（SE-150（日産化学工業（株）製））を塗布し、100℃で10分、200℃で1時間加熱した後、ラビング処理を行い配向膜層

を形成した。得られた配向膜層の膜厚は  $0.1 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0067】

(光学異方性層の形成)

前記で作製したラビングした配向膜上に、本発明の液晶化合物である例示化合物 (1) のジクロロメタン溶液を、#4 のワイヤーバーを用いて塗布した。その後、 $200^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中に入れ、1 分間保持した後、すばやくサンプルを冷却すると、配向はガラス状態で固定化されて光学異方性層が形成され、位相差板が得られた。光学異方性層の厚さは  $1.4 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0068】

実施例 2 [低波長分散タイプの位相差板の作製]

(光学異方性層の形成)

実施例 1 と同様の方法で作製した配向膜上に、本発明の液晶化合物である例示化合物 (7) のジクロロメタン溶液を、#4 のワイヤーバーを用いて塗布した。その後、 $260^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中に入れ 1 分間保持し、次に  $230^{\circ}$  恒温槽中に入れ 1 分間保持した後、すばやくサンプルを冷却すると、配向はガラス状態で固定化されて光学異方性層が形成され、位相差板が得られた。光学異方性層の厚さは  $2.0 \mu\text{m}$  である。

#### 【0069】

比較例 1 [比較位相差板の作製]

(光学異方性層の形成)

実施例 1 と同様の方法で作製した配向膜上に、下記比較液晶化合物 (1) のジクロロメタン溶液を、#4 のワイヤーバーを用いて塗布する。その後、 $190^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中に入れ 1 分間保持した後、すばやくサンプルを冷却すると、配向はガラス状態で固定化されて位相差板が得られた。光学異方性層の厚さは  $2.0 \mu\text{m}$  である。

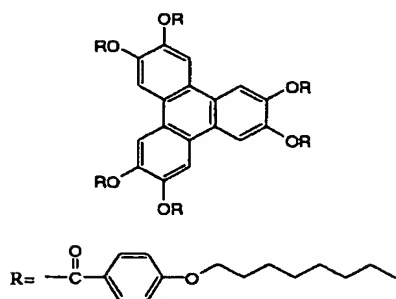
#### 【0070】

比較液晶化合物 (1)

#### 【0071】

## 【化 13】

## 比較液晶化合物 (1)



## 【0072】

## [位相差板の評価]

## (Δn の測定)

実施例 1、2 および比較例 1 で得られた位相差板の Δn は、エリプソメーター (APE-100、島津製作所 (株) 製) を用いて、632.8 nm の波長を使用して観察角度を変えてレタデーションを測定し、屈折率楕円体モデルと仮想して、Designing Concepts of the Discotic Negative Compensation Films SID98 DIGEST に記載されている手法で算出する。結果を表 1 に示した。

## 【0073】

## (波長分散の測定)

実施例 1、2 および比較例 1 で得られた位相差板のシート面の法線方向におけるレタデーションの波長依存性は、KOBRA (王子計測機器 (株) 製) を用いて測定した。波長分散の値は、478 nm のレタデーション値を 747 nm のレタデーション値で割った値で表す。結果を表 1 に示す。

## 【0074】

## (配向完了時間の測定)

実施例 1、2 および比較例 1 でそれぞれの液晶化合物が、加熱開始から配向欠陥が消失してモノドメイン配向になるのに要した時間を測定する。偏光顕微鏡 (OPTIPHOTO2、Nikon (株) 製) 観察下で温度を保持して配向熟成を進行させ時間を測定する。結果を第 1 表に示した。

## 【0075】

## (液晶表示装置の作製)

I T O 透明電極が設けられたガラス基板の上に、ポリイミド配向膜を設け、ラビング処理を行った。5  $\mu$  m のスペーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向き合うように重ねる。二枚の基板は、配向膜のラビング方向が直交するように配置する。基板の間隙に、棒状液晶分子（Z L 4 7 9 2、メルク社製）を注入し、棒状液晶層を形成する。棒状液晶分子の  $\Delta n$  は 0.0969 である。以上のように作製した T N 液晶セルの両側に、作製した位相差板二枚を光学異方性層が液晶セルの基板と対面するように貼り付けた。さらにそれらの外側に、偏光板二枚を貼り付けて液晶表示装置を作製した。位相差板の配向膜のラビング方向と、それに隣接する液晶セルの配向膜のラビング方向とは、反平行になるように配置した。また、偏光板の吸収軸と、液晶セルのラビング方向とは平行になるように配置した。液晶表示装置の液晶セルに電圧を印加し、白表示 2 V、黒表示 5 V における白表示と黒表示との透過率をコントラスト比として、上下左右でコントラスト比 10、かつ階調反転のない領域を視野角として測定した。また、白表示時と黒表示時における色味の角度依存性を目視にておこなった。その結果を表 1 に示す。

## 【0076】

【表 1】

表 1

	$\Delta n$	膜厚	波長分散	配向時間	視野角		色味変化
					上下	左右	
実施例 1	0.17	1.4 $\mu$ m	1.21	30 秒	92°	145°	少し確認できる
実施例 2	0.12	2.0 $\mu$ m	1.18	60 秒	93°	145°	ほとんど確認できず
比較例 1	0.11	2.1 $\mu$ m	1.21	65 秒	92°	145°	少し確認できる

## 【0077】

上記表 1 に示した結果から、実施例 1 で用いた本発明のディスコティック液晶化合物は、比較例 1 で用いた従来から知られているディスコティック液晶性化合物と比べて、 $\Delta n$  の値が大きいことがわかる。この  $\Delta n$  の上昇により、光学異方性層膜厚を薄くでき、さらには配向に要する時間まで短縮することが可能である。さらに、 $\Delta n$  の上昇にもかかわらず、波長分散の値は、従来のディスコティッ

ク液晶性化合物と変わらないため、位相差板の性能は維持されていることがわかる。

また実施例 2 で用いた本発明のディスコティック液晶化合物は、波長分散が比較例 1 で用いた従来から知られているディスコティック液晶性化合物と比べて、小さくなっていることがわかる。この効果により、位相差板の性能の一つである色味変化が良化されている。さらに、波長分散が小さくなったにもかかわらず、 $\Delta n$  の値は、従来のディスコティック液晶性化合物と変わらないため、膜厚や配向時間を維持することができている。

### 【0078】

#### 実施例 3 [位相差板の作製]

##### (透明支持体の作製)

下記の成分をミキシングタンクに投入し、加熱攪拌して、セルロースアセテート溶液（ドープ）を調製した。

### 【0079】

#### [セルロースアセテート溶液組成]

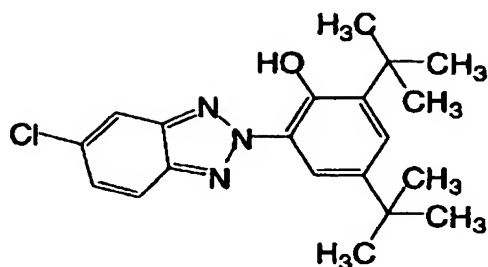
酢化度 60.9% のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート	6.5 質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート	5.2 質量部
下記のレターデーション上昇剤 (1)	0.1 質量部
下記のレターデーション上昇剤 (2)	0.2 質量部
メチレンクロライド	310.25 質量部
メタノール	54.75 質量部
1-ブタノール	10.95 質量部

### 【0080】

#### レターデーション上昇剤 (1)

### 【0081】

## 【化14】

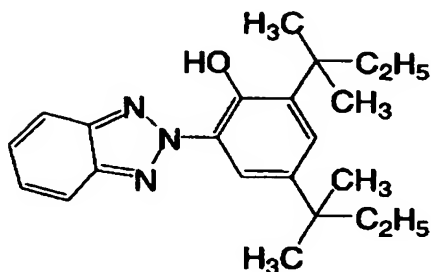


【0082】

レターデーション上昇剤 (2)

【0083】

## 【化15】



【0084】

得られたドープを流延口から 0℃に冷却したドラム上に流延した。溶媒含有率 70 質量%の状態ですり取り、フィルムの幅方向の両端をピンテンターで固定し、溶媒含有率が 3～5 質量%の領域で、幅方向（機械方向に垂直な方向）の延伸率が 3%となる間隔を保ちつつ乾燥した。その後、熱処理装置のロール間を搬送することにより、さらに乾燥し、120℃を越える領域で機械方向の延伸率が実質 0%、（すり取り時に機械方向に 4%延伸することを考慮して）幅方向の延伸率と機械方向の延伸率との比が 0.75 となるように調整して、厚さ 100 μm のセルロースアセートフィルムを作製した。作製したフィルムのレターデーションを波長 632.8 nm で測定したところ、厚み方向のレターデーションが 40 nm、面内のレターデーションが 4 nm であった。作製したセルロースアセートフィルムを透明支持体として用いた。

【0085】

(第1下塗り層の形成)

透明支持体の上に、下記の組成の塗布液を  $28 \text{ ml/m}^2$  塗布し、乾燥して、第1下塗り層を形成した。

**【0086】**

〔第1下塗り層塗布液組成〕

ゼラチン	5.42 質量部
ホルムアルデヒド	1.36 質量部
サリチル酸	1.60 質量部
アセトン	39.1 質量部
メタノール	15.8 質量部
メチレンクロライド	40.6 質量部
水	1.2 質量部

**【0087】**

(第2下塗り層の形成)

第1下塗り層の上に、下記の組成の塗布液を  $7 \text{ ml/m}^2$  塗布し、乾燥して、第2下塗り層を形成する。

**【0088】**

〔第2下塗り層塗布液組成〕

下記のアニオン性ポリマー	0.79 質量部
クエン酸モノエチルエステル	10.1 質量部
アセトン	20.0 質量部
メタノール	87.7 質量部
水	40.5 質量部

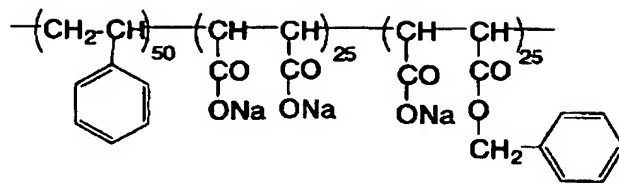
**【0089】**

アニオン性ポリマー

**【0090】**



## 【化16】



## 【0091】

(バック層の形成)

透明支持体の反対側の面に、下記の組成の塗布液を  $25 \text{ ml/m}^2$  塗布し、乾燥して、バック層を形成した。

## 【0092】

〔バック層塗布液組成〕

酢化度55%のセルロースジアセテート	6.56質量部
シリカ系マット剤（平均粒子サイズ： $1 \mu\text{m}$ ）	0.65質量部
アセトン	67.9質量部
メタノール	10.4質量部

## 【0093】

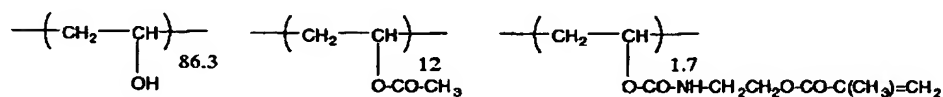
(配向膜の形成)

下記変性ポリビニルアルコールとグルタルアルデヒド（変性ポリビニルアルコールの5質量%）とを、メタノール／水の混合溶媒（容積比＝20／80）に溶解して、5質量%の溶液を調製した。

変性ポリビニルアルコール

## 【0094】

## 【化17】



## 【0095】

この溶液を、第2下塗り層の上に塗布し、 $100^\circ\text{C}$ の温風で120秒間乾燥した後、ラビング処理を行い配向膜層を形成した。得られた配向膜層の膜厚は0.

5  $\mu\text{m}$ である。

配向膜のラビング方向は、透明支持体の流延方向と平行である。

#### 【0096】

(光学異方性層の形成)

前記で作製したラビングした配向膜上に、下記の組成を有する光学異方性層塗布液を、#4のワイヤーバーを用いて塗布する。

#### 【0097】

[光学異方性層塗布液]

本発明の液晶化合物 (例示化合物 (9)) 100 質量部

エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート

(V#360、大阪有機化学 (株) 製) 9.9 質量部

光重合開始剤

(イルガキュア907、日本チバガイギー (株) 製) 3.3 質量部

増感剤

(カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.1 質量部

メチルエチルケトン 250 質量部

#### 【0098】

上記の光学異方性層を塗布したフィルムを、130℃の恒温槽中に入れ、約20秒間かけて125℃まで加熱し、そのまま60秒間保持した後、次いで約20秒間で80℃まで冷却した。同温度に保持したまま200mJの紫外線を照射して光学異方性層の配向状態を固定した。室温まで放冷して、位相差板を得た。形成した光学異方性層の厚さは1.74  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0099】

比較例2 [比較位相差板の作製]

実施例3で作製した配向膜に、下記の組成を有する光学異方性層塗布液を、#4のワイヤーバーを用いて塗布した。

[光学異方性層塗布液]

ディスコティック液晶性化合物 (比較液晶化合物 (2)) 100 質量部

エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート

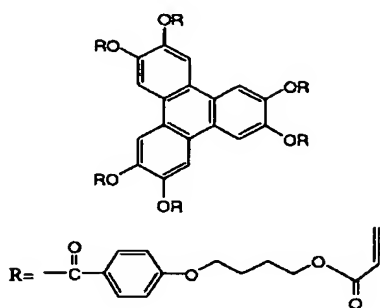
(V#360、大阪有機化学(株)製)	9.9質量部
光重合開始剤	
(イルガキュア907、日本チバガイギー(株)製)	3.3質量部
増感剤	
(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製)	1.1質量部
セルロースアセテートブチレート	
(CAB551.0.2、イーストマンケミカル社製)	2.2質量部
(CAB531.1、イーストマンケミカル社製)	0.55質量部
メチルエチルケトン	250質量部

【0100】

比較液晶化合物(2)

【0101】

【化18】



【0102】

上記の光学異方性層を塗布したフィルムを、130℃の恒温槽中に入れ、約20秒間かけて125℃まで加熱し、そのまま60秒間保持した後、次いで約20秒間で80℃まで冷却した。同温度に保持したまま200mJの紫外線を照射して光学異方性層の配向状態を固定した。室温まで放冷して、位相差板を得た。形成した光学異方性層の厚さは1.75μmである。

【0103】

上記の実施例3の位相差板および比較例2の位相差板を、上記の作製したTN液晶セルの両側に、位相差板二枚を光学異方性層が液晶セルの基板と対面するように貼り付けた。液晶表示装置の液晶セルに電圧を印加し、白表示2V、黒表示

5 Vにおける白表示と黒表示のコントラスト比および色味の角度依存性の評価を目視にておこなった。その結果、本発明のディスコティック液晶性化合物を用いた実施例3の位相差板の方が、比較例2の場合より色味変化が少なかった。

#### 【0104】

#### 【発明の効果】

本発明の位相差板（光学補償シート）は、光学異方性層に波長分散特性と屈折率異方性の双方に優れたディスコティック液晶性化合物を用いているので、視野角が広くしかも色味の変化が少ない。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長分散特性と屈折率異方性の双方に優れた液晶化合物を用いた位相差板（光学補償シート）を提供する。

【解決手段】 一般式 (I)  $[(R^1)_a - M - (L^1)]_b - (L^2)$  で表される化合物から形成される光学異方性層を有する位相差板。上記  $R^1$  はアルキル基を表し、該アルキル基中の  $-CH_2-$  基は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$  で置換されても良い。  $R^2$  は水素原子またはアルキル基を表す。  $M$  は 3 つ以上の芳香族環からなる基を表す。  $L^1$  は単結合または二価のアルキレン基を表す。アルキレン基の中の  $-CH_2-$  基は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R^2)-$  で置換されても良い。  $L^2$  は、環状、アルケンまたはアルキンの  $b$  価の基を表す。  $a$  は  $M$  に置換している  $R^1$  の数を、  $b$  は 2 ～ 6 の整数を表す。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 2 0 3 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社